

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 59/14, C08F 299/02, D06N 1/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40427
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: #6 17. September 1998 (17.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01252		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. März 1998 (05.03.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 09 477.5 7. März 1997 (07.03.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DLW AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Stuttgarter Strasse 75, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ESS, Milko [DE/DE]; Kniestedtstrasse 22, D-71691 Freiberg (DE). KASTL, Bernd [DE/DE]; Nelkenweg 18, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE). JUNG, Bernhard [DE/DE]; Stadtseestrasse 41, D-74189 Weinsberg (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(74) Anwalt: PERREY, Ralf; Müller-Boré & Partner, Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE).			
(54) Title: MATERIAL CONTAINING POLYREACTION PRODUCTS FOR THE TOP COAT OF FABRICS			
(54) Bezeichnung: POLYREAKTIONSPRODUKTE-ENTHALTENDES MATERIAL FÜR DEN DECKSTRICH VON FLÄCHENGEBILDEN			
(57) Abstract			
The invention relates to materials containing polyreaction products hardened by UV radiation in the presence of at least one UV initiator and/or by electron emission and/or IR radiation, fabrics based on renewable raw materials which contain said materials containing polyreaction products especially in their top layer, and methods for producing said fabrics.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft durch UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder durch Elektronenstrahlung und/oder IR-Strahlung gehärtete Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien, Flächengebilde auf Basis nachwachsender Rohstoffe, welche insbesondere in der Deckschicht diese Materialien enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Flächengebilde.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

POLYREAKTIONSPRODUKTE-ENTHALTENDES MATERIAL FÜR DEN DECKSTRICH VON FLÄCHENGEBILDEN

5

10

Linoleum als elastischer Bodenbelag auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist seit langem bekannt. Aufgrund seiner natürlichen Bestandteile hat Linoleum einen hohen baubiologischen und ökologischen Stellenwert erlangt. Jedoch erfordert die Herstellung von Linoleumbelägen im letzten Verfahrensschritt eine mehrere Wochen dauernde Wärmebehandlung, die sogenannte "Reifezeit".

15

20

Aus der DE-A-41 35 664 sind Beschichtungsmassen bekannt, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und zum Beschichten von textilen Flächegebilden oder von Releasepapier dienen. Die Beschichtungsmassen bestehen aus einer Kombination von Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren und Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen sowie einem Hydrophobierungsmittel. Diese Beschichtungsmassen werden zur Herstellung von Bodenbelägen verwendet. Nachteilig ist jedoch, daß die oberste Schicht derart hergestellter Beläge sehr rauh und nicht transparent ist und eine bei der thermischen Vernetzung entstandene Verfärbung zeigt. Ferner erfordern die Rückenbeschichtungen eine umständliche Herstellung mit teurerem Trennpapier, und weisen keinen Schaum auf und sind damit ohne Trittkomfort. Weiterhin zeigt sich, daß die Oberfläche dieser Beläge nicht genügend schmutzabweisend ist und eine schlechte Durchhärtung aufweist.

25

30

Aus der WO 96/15203 sind streichfähige Beschichtungsmassen zur Herstellung von Flächegebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe bekannt. Die Herstellung dieser Flächegebilde und insbesondere der Deck- bzw. Nutzschicht erfolgt jedoch durch thermische Vernetzung der Beschichtungsmassen, was u.a. eine Gelbfärbung der Deckschicht zur Folge hat.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue Flächen-
gebilde auf Basis nachwachsender Rohstoffe bereitzustellen, die insbesondere
nicht die zeitintensive Reifezeit von Linoleumbelägen benötigen und im wesentli-
chen keine Verfärbung der Deck- bzw. Nuttschicht aufweisen. Ferner sollen
diese Flächengebilde ausgezeichnete Materialeigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführ-
ungsformen gelöst. Insbesondere wird ein Polyreaktionsprodukt-enthaltendes
Material bereitgestellt, wobei die Polyreaktionsprodukte erhältlich sind durch
Umsetzung von mindestens einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivaten
oder einem Gemisch davon mit mindestens einem Epoxidierungsprodukt eines
Carbonsäureesters oder einem Gemisch dieser Epoxidierungsprodukte und
gleichzeitiger oder anschließender Härtung des Umsetzungsprodukts, wobei die
Umsetzung und/oder Härtung im wesentlichen mit

- (a) UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder
 - (b) Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem
UV-Initiator und/oder
 - (c) IR-Strahlung
- erfolgt.

Die erfindungsgemäß verwendeten UV-Initiatoren können radikalische oder
kationische UV-Initiatoren oder ein Gemisch dieser UV-Initiatortypen sein.
Bevorzugte Beispiele radikalischer UV-Initiatoren sind Benzophenon, Benzophe-
non-Derivate, Phosphinoxide, α -Morpholinoketone, Chinon, Chinon-Derivate oder
 α -Hydroxyketone, oder Gemische davon. Bevorzugte Beispiele kationischer UV-
Initiatoren sind Triarylsulfoniumsalze, die von einem Typ sind oder als Gemisch
verschiedener Triarylsulfoniumsalze vorliegen können, oder Diaryliodoniumsalze,
oder Gemische davon. Die UV-Initiatoren liegen beispielsweise in einer Menge
von bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge
des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, vor.

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann neben dem UV-Initiator
mindestens ein Photosensibilisator, wie beispielsweise Verbindungen auf der
Basis von Anthracen, Perylen oder Thioxanthen-9-on, vorliegen, welcher den UV-

Initiator aktivieren und dessen Wirkung verstärken kann. Dadurch kann die Konzentration des UV-Initiators reduziert werden. Die erfindungsgemäß eingesetzte UV-Strahlung liegt in dem allgemein üblichen Bereich, d.h. zwischen 200 nm und 380 nm. Die erfindungsgemäß eingesetzte IR-Strahlung liegt in dem allgemein üblichen Bereich, beispielsweise 760 nm bis 0,5 mm.

Vorzugsweise enthalten die Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate mindestens eine Doppelbindung pro Molekül.

Als Dicarbonsäure können vorzugsweise Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder ein mindestens zwei dieser Säuren enthaltendes Gemisch davon verwendet werden. Als Polycarbonsäure können vorzugsweise Säuren mit drei oder mehr Carbonsäuregruppen, wie beispielsweise Citronensäure und Aconitsäure, eingesetzt werden.

Als Derivate der Di- oder Polycarbonsäuren können Anhydride oder Teilester oder Derivate, die mindestens eine freie Carbonsäuregruppe aufweisen, eingesetzt werden. Die Alkohol-Komponente der Teilester unterliegt keiner besonderen Beschränkung, wobei jedoch vorzugsweise Polyole wie Dipropylenglykol, Propan-diole, Butandiole, Hexandiole, Hexantriole, Glycerin oder Pentaerythrit oder ein mindestens zwei dieser Polyole enthaltendes Gemisch davon als Alkohol-Komponente eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch eines Teilesters aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol zusammen mit Citronensäure als Vernetzer eingesetzt, wobei der Anteil der Citronensäure bis zu 50 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vernetzers, beträgt.

Das Epoxidierungsprodukt enthält vorzugsweise mehr als eine Epoxygruppe pro Molekül. Als Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters kann vorzugsweise epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Rapsöl oder Vernoniaöl oder ein mindestens zwei dieser epoxidierten Produkte

enthaltendes Gemisch davon verwendet werden. Als Alkohol-Komponente dieser Carbonsäureester können auch die vorstehend definierten Alkohole der Teilester, wie beispielsweise Dipropylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hexantrirole oder Pentaerythrit oder ein mindestens zwei dieser Polyole enthalten-

5 des Gemisch davon eingesetzt werden. Die Carbonsäure-Komponente unterliegt keiner besonderen Beschränkung.

Ferner kann das Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material mindestens einen

10 weiteren Zusatzstoff, bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten zur Dessinierung, Treibmitteln bzw. Schäumungsmitteln, Hydrophobierungsmitteln und Hilfsstoffen, enthalten.

Die Füllstoffe sind vorzugsweise Holzmehl, Kreide, Korkmehl, Bariumsulfat ("Schwerspat"), Kieselsäure, Kaolin, Talkum, Lignin, Cellulose, Glas, Textil- oder Glasfasern oder Pflanzenfasern, Cellulosefasern, Polyesterfasern oder beispielsweise gefärbte Granulate bzw. Chips aus dem erfindungsgemäßen Polyreaktions-

15 produkte-enthaltendem Material oder ein mindestens zwei dieser Stoffe enthaltendes Gemisch davon. Besonders bevorzugt ist Holzmehl, Kreide, Cellulose, Lignin oder Korkmehl oder ein mindestens zwei dieser Füllstoffe enthaltendes

20 Gemisch davon als Füllstoff.

Als Hilfsstoffe können beispielsweise Tallöle, synthetische oder natürliche Harze, wie beispielsweise Balsamharz, Kopale, Kohlenwasserstoffharze, und/oder

25 Sikkative, wie beispielsweise Verbindungen der Metalle Al, Li, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, Ce oder Co oder eine mindestens zwei dieser Verbindungen enthaltende Kombination davon, verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Flächengebilde aus

30 mindestens einer Trägerschicht (I) und mindestens einem Deckstrich (II), der ein vorstehend definiertes Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material umfaßt, gegebenenfalls einem unter der Trägerschicht (I) angeordneten Rückenstrich (III) aus einer chemisch oder mechanisch geschäumten Schaumschicht, gegebenenfalls einem Kompakt- oder Grundstrich (IV), der zwischen Trägerschicht (I) und

35 Deckstrich (II) und/oder zwischen Trägerschicht (I) und Rückenstrich (III) an

geordnet ist, gegebenenfalls eine unter dem Deckstrich (II) angeordnete chemische Schaumschicht (V), wobei die Beschichtungsmassen für die Schichten (II), (III), (IV) und (V) ein vorstehend definiertes Polyreaktionsprodukte-enthalten-

des Material enthalten, mit der Maßgabe, daß die Härtung des in den Schichten (III), (IV) und (V) enthaltenen Polyreaktionsprodukts mindestens teilweise mit

(a) UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder

(b) Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder

(c) IR-Strahlung und/oder

(d) thermisch

erfolgt, wobei keine UV-Initiatoren bei einer Härtung durch IR-Strahlung oder thermischen Härtung der Schichten (III), (IV) und (V) erforderlich sind.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde, d.h. beispielsweise Bodenbeläge oder Fliesen, werden derart hergestellt, daß eine Kombination der vorstehend definierten Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate und Epoxidierungsprodukte im Gewichtsverhältnis von 1:0,3 bis 1:8, insbesondere 1:0,5 bis 1:3, 1:0,6 bis 1:1,2 sowie 1:1 bis 1:4, Füllstoffe und bei der Masse für den Deckstrich ggf. Hydrophobierungsmittel und bei der Masse für einen chemischen Schaum ein Treibmittel und gegebenenfalls für jede Schaummasse einen Schaumstabilisator vermischt und zu einer Paste verarbeitet und diese Pasten dann zu mehrschichtigen Bodenbelägen verarbeitet werden. Vorzugsweise enthält die Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) das Hydrophobierungsmittel in einer Menge von 7 bis 44 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials.

Die Streichpasten für das erfindungsgemäße Flächengebilde können alle größere Füllstoffmengen enthalten, wobei im Kompaktstrich vorzugsweise 10 bis 60 Gew.%, insbesondere 30 Gew.%, und im chemischen Schaum 20 bis 65 Gew.%, vorzugsweise 35 Gew.%, Füllstoff eingesetzt werden, während in den Massen für den mechanischen Schaum meist nur wenig, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.%, z.B. 1 bis 10 Gew.%, noch bevorzugter nicht mehr als 5 Gew.%, Füllstoff enthalten sind. Alle %-Angaben sind immer auf die Gesamtmenge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials bezogen, wenn nichts

anderes angegeben ist.

Der Deckstrich (II) kann transparent sein oder durch Zumischen von vorstehend
5 definierten Zusatzstoffen wie beispielsweise Cellulose jede gewünschte Ausge-
staltung zeigen. Wenn der Deckstrich transparent ist, enthält die Beschichtungs-
masse für den Deckstrich (II) vorzugsweise nicht mehr als 8 Gew.-%, mehr
bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.-% Füllstoffe. Ferner kann bei einem trans-
parenten Deckstrich (II) die darunterliegende Schicht bedruckt werden und somit
10 ein bedrucktes Flächengebilde erhalten werden, das hohe mechanische Festigkeit
und sehr gute schmutzabweisende Eigenschaften hat. Als Beispiel für eine
solche Anwendung sei auf einen Mehrschichtbelag mit Parkettmuster, aber auch
auf Wachstuche und Kunstleder oder Schutzschichten für Glas verwiesen.

15 Die Beläge enthalten verhältnismäßig hohe Anteile an Zusatzstoffen, ins-
besondere mineralischen Füllstoffen aus der Gruppe Kreide, Bariumsulfat, Kiesel-
säure, Kaolin und Talkum, jedoch ggf. auch an Holzmehl, Korkmehl, Glasmehl,
Cellulose, Lignin, Textilfasern oder Pflanzenfasern, die auch im Gemisch vorlie-
gen können, wobei die Füllstoffmenge im gesamten Bodenbelag bis zu 70 Gew.-
20 %, bei schaumfreien Belägen vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und bei Bodenbe-
lägen mit chemisch geschäumten Schichten vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%
des gesamten Bodenbelages betragen kann.

Bei Massen für chemisch geschäumte Schichten liegt die Menge an Treibmittel-
25 stoffen im üblichen Bereich bis zu ca. 15 Gew.-%, wobei sonstige übliche Hilfs-
stoffe ca. bis zu 15 Gew.-% betragen können.

Vorzugsweise bestehen die Bodenbeläge aus drei, vier oder fünf Lagen, bei-
spielsweise einem einfachen Aufbau aus einem gegebenenfalls bedruckten
30 Träger wie Pappe, einem Deckstrich und einer Schutzschicht, oder einem Aufbau
aus einem Kompakt-, evtl. einem chemischen Schaum- und einem transparenten
Deckstrich und einem Träger- und gegebenenfalls einem chemisch geschäumten
Rückenstrich, wobei der chemische Schaum natürlich auch durch einen mecha-
nischen Schaum ersetzt sein kann oder beide Sorten von Schaum vorliegen kön-
35 nen. Falls zwischen dem Kompaktstrich und dem Deckstrich eine chemisch ge-

schäumte Schicht (V) angeordnet wird, kann diese in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung chemisch geprägt werden. Diese geschäumte Schicht (V) kann auch das vorzugsweise UV-gehärtete, vorstehend definierte Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material umfassen. Dazu trägt man auf dem Kompaktstrich eine Paste auf. Diese Paste enthält ein Treibmittel und einen Kicker; darunter versteht man Polyole, Harnstoff, Zink-, Blei- oder Cadmiumverbindungen, wobei ZnO bevorzugt ist, welche die Zersetzungstemperatur des Treibmittels erniedrigen. Der Pastenstrich wird nun unterhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels vernetzt. In der nächsten Fabrikationsstufe wird die bestrichene Paste mit dem Tiefdruckmuster versehen. Den Druckfarben, die im fertigen Belag tief sein sollen, wird ein Inhibitor zugesetzt. Der Inhibitor schwächt die Wirkung des Kickers oder hebt sie ganz auf, so daß die Zersetzung des Treibmittels nach höheren Temperaturen verschoben wird. Geeignete Substanzen mit Inhibitorwirkung sind z.B. Benzotriazolderivate, Trimellithsäureanhydrid und dergleichen. Durch Variation der Menge des zugesetzten Inhibitors lassen sich verschiedene Relieftiefen erreichen. Über dieser chemisch geschäumten Schicht mit aufgebrachtem Reliefmuster und dem darüberliegenden Deckstrich kann dann eine Schutzschicht (VI) aus Polymeren bzw. Copolymerisaten oder Wachsen angeordnet werden. Beispiele für diese ungesättigten härtbaren Lacksysteme sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyurethane und Mischungen derselben. Es kann aber auch z.B. Carnaubawachs eingesetzt werden. Die Schutzschicht sollte aus mit dem Deckstrich verträglichen (Co)Polymeren hergestellt sein.

Überraschenderweise zeigt sich bei den erfindungsgemäßen Flächengebilden, daß durch die Härtung der Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) mittels UV- bzw. Elektronenstrahlung bzw. IR-Strahlung im wesentlichen keine Verfärbung, insbesondere Gelbfärbung, der Deck- bzw. Nutzschrift auftritt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend aufgeführten Flächengebildes, worin mindestens die Schicht (II) im wesentlichen mit UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem vorstehend definierten UV-Initiator, der in die Mischung für die auszuhärtende Schicht compoundingiert wird, und/oder mit Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder IR-Strahlung

gehärtet wird.

Es handelt sich insbesondere um ein kontinuierliches Verfahren, welches ähnlich
5 der CV-Herstellung nacheinander mit unterschiedlichen Pasten einen Gesamtaufbau eines Bodenbelages beschreibt. Ein solches Verfahren kann auch, wie schon erwähnt, die Schäumung, insbesondere die chemische Schäumung umfassen und führt zu einem Belag mit Bedruckbarkeit.

10 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schicht (II) mit UV-Strahlung teilweise gehärtet, danach erfolgt eine Prägung der teilweise gehärteten Schicht (II) und anschließend wird die geprägte, teilweise gehärtete Schicht (II) mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung und/oder IR-Strahlung und/oder thermisch ausgehärtet.

15 Die Herstellung des Belages erfolgt zum Beispiel, indem die Komponenten zu einer Paste vermischt, mittels Beschichtungsvorrichtungen auf eine Bahn in entsprechender Dicke aufgetragen, gegebenenfalls aufgeschäumt und, wie vorstehend beschrieben, verfestigt werden. Es können auch schaummittelhaltige
20 und schaummittelfreie Schichten zu einer Bahn verbunden und gleichzeitig oder in aufeinanderfolgenden Schritten aufgeschäumt und verfestigt werden.

Acrylate als Hilfsstoffe, wie z.B. Polymethylmethacrylat, können in die Nutzschiicht eingearbeitet werden, um die Haftung zwischen dem aufgetragenen UV-
25 Lack und der Nutzschiicht, d.h. dem Deckstrich zu verbessern. Weiterhin kann als Hilfsstoff Leinöl im Deckstrich in Mengen von bis zu 15 Gew.-% enthalten sein.

30 Als Treibmittel können im Rückenstrich 1 bis 5 Gew.-% Azodicarbonsäureamid oder Sulfohydrazide verwendet werden, wobei insbesondere 3 Gew.-% Treibmittel bevorzugt sind. Wie bereits oben erwähnt ist, können auch Kicker bei dem chemischen Prägeverfahren eingesetzt werden, um die Zersetzungstemperatur des Treibmittels zu erniedrigen. Erfindungsgemäß wird hier insbesondere Zinkoxid eingesetzt.

Figur 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Flächen-
gebildes mit einem Träger (I), der auf beiden Seiten einen Grundstrich (IV)
aufweist, einem unten angeordneten Rückenstrich (III), einem auf dem obenlie-
genden Grundstrich angeordneten chemischen Schaumstrich (V), einem dar-
überliegend angeordneten Deckstrich (II) und einer oben angeordneten
Schutzschicht (VI).

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das vor-
stehend definierte Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material als Rückseiten-
Beschichtung für ein textiles Flächengebilde wie z.B. Bodenbeläge verwendet
werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Es zeigt die UV-Vernetzung des
Deckstrichs, und zwar in einem bevorzugtem Bereich der Bestandteile.

Beispiel 1

51 g epoxidiertes Leinöl werden mit 1,1 g eines kationischen Photoinitiators auf
Triarylsulfoniumsalzbasis, 2 g hochdisperser Kieselsäure, 3 g Polymethylmetha-
crylat und 2 g Leinöl vermischt. Dazu gibt man 48 g eines Teilesters aus Mal-
einsäureanhydrid und Dipropylenglykol und compoundiert die Mischung in einem
handelsüblichen Labordissolver.

Nach dem Entgasen der Mischung wird die Masse in üblicher Weise auf eine
Trägerpappe aufgerakelt und unter UV-Licht mit einer Wellenlänge von 295 bis
400 nm ausgehärtet.

Der so erhaltene Deckstrich ist farblos und nicht klebrig.

Beispiel 2

51 g epoxidiertes Leinöl werden mit 0,8 g eines kationischen Photoinitiators auf
Triarylsulfoniumsalzbasis, 2 g hochdisperser Kieselsäure, 3 g Polymethylmeth-
acrylat und 2 g Leinöl vermischt. Dazu gibt man 15 g einer 25 Gew.-% igen

Lösung von Citronensäure in einem Teilester aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol und compoundiert die Mischung in einem handelsüblichen Labordissolver.

5

Nach dem Entgasen der Mischung wird die Masse in üblicher Weise auf eine Trägerpappe aufgerakelt und unter UV-Licht mit einer Wellenlänge von 295 bis 400 nm ausgehärtet.

10

Der so erhaltene Deckstrich ist farblos und nicht klebrig.

- 11 -
Ansprüche

1. Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material, wobei die Polyreaktionsproduk-
te erhältlich sind durch Umsetzung von mindestens einer Di- oder Polycar-
bonsäure oder deren Derivaten oder einem Gemisch davon mit mindestens
einem Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch
dieser Epoxidierungsprodukte und gleichzeitiger oder anschließender Härtung
des Umsetzungsprodukts, wobei die Umsetzung und/oder Härtung im we-
sentlichen mit
(a) UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder
(b) Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem
UV-Initiator und/oder
(c) IR-Strahlung
erfolgt.
2. Material nach Anspruch 1, wobei der UV-Initiator ein radikalischer oder
kationischer UV-Initiator oder ein Gemisch davon ist.
3. Material nach Anspruch 2, wobei der radikalische UV-Initiator Benzophenon,
ein Benzophenon-Derivat, ein Phosphinoxid, ein α -Morpholinoketon, Chinon,
ein Chinon-Derivat oder ein α -Hydroxyketon oder ein Gemisch davon ist.
4. Material nach Anspruch 2, wobei der kationische UV-Initiator ein Triarylsul-
foniumsalz oder ein Gemisch verschiedener Triarylsulfoniumsalze, oder ein
Diaryliodoniumsalz oder ein Gemisch davon ist.
5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der UV-Initiator in einer
Menge von bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf
die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, vorliegt.
6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter umfassend mindestens
einen Zusatzstoff aus der Gruppe, bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten,
Treibmitteln, Hydrophobierungsmitteln und Hilfsstoffen.

- 5 7. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Dicarbonsäure Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder ein mindestens zwei dieser Säuren enthaltendes Gemisch davon ist.
8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Polycarbonsäure aus Citronensäure oder Aconitsäure ausgewählt ist.
- 10 9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Derivat der Di- oder Polycarbonsäure ein Anhydrid oder Teilester ist.
10. Material nach Anspruch 9, wobei die Alkohol-Komponente des Teilesters ein Polyol ist.
- 15 11. Material nach Anspruch 10, wobei das Polyol Dipropylenglykol, ein Propan-
diol, ein Butandiol, ein Hexandiol, ein Hexantriol, Glycerin oder Pentaerythrit
oder ein mindestens zwei dieser Polyole enthaltendes Gemisch davon ist.
- 20 12. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, wobei das
Gemisch von mindestens einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate
ein Gemisch eines Teilesters aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol
mit Citronensäure ist.
- 25 13. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Epoxidierungs-
produkt eines Carbonsäureesters mehr als eine Epoxygruppe pro Molekül
enthält.
- 30 14. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Epoxidierungs-
produkt eines Carbonsäureesters epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl,
epoxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Rapsöl oder Vernoniaöl oder ein minde-
stens zwei dieser Epoxidierungsprodukte enthaltendes Gemisch davon ist.
- 35 15. Material nach einem der Ansprüche 6 bis 14, wobei der Füllstoff Holzmehl,
Kreide, Cellulose, Lignin oder Korkmehl oder ein mindestens zwei dieser

Füllstoffe enthaltendes Gemisch davon ist.

16. Material nach einem der Ansprüche 6 bis 15, wobei der Hilfsstoff aus der Gruppe, bestehend aus Tallölen, synthetischen oder natürlichen Harzen und Sikkativen, ausgewählt ist.

17. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in flächiger Ausbildung.

18. Flächengebilde aus mindestens einer Trägerschicht (I) und mindestens einem Deckstrich (II), gegebenenfalls einem unter der Trägerschicht (I) angeordneten Rückenstrich (III) aus einer chemisch oder mechanisch geschäumten Schaumschicht, gegebenenfalls einem Kompakt- oder Grundstrich (IV), der zwischen Trägerschicht (I) und Deckstrich (II) und/oder zwischen Trägerschicht (I) und Rückenstrich (III) angeordnet ist, gegebenenfalls eine unter dem Deckstrich (II) angeordnete chemische Schaumschicht (V), wobei die Beschichtungsmassen für die Schichten (II), (III), (IV) und (V) ein Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material nach einem der Ansprüche 1 bis 17 enthalten, mit der Maßgabe, daß die Härtung des in den Schichten (III), (IV) und (V) enthaltenen Reaktionsprodukts mindestens teilweise mit
(a) UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder
(b) Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder
(c) IR-Strahlung und/oder
(d) thermisch erfolgt, wobei keine UV-Initiatoren bei einer Härtung durch IR-Strahlung oder einer thermischen Härtung der Schichten (III), (IV) und (V) erforderlich sind.

19. Flächengebilde nach Anspruch 18, wobei der Deckstrich (II) transparent ist.

20. Flächengebilde nach Anspruch 18 oder 19, wobei unter dem Deckstrich (II) ein chemischer Schaumstrich (V) zum chemischen Prägen angeordnet ist.

21. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 18 bis 20, wobei über dem Deckstrich (II) eine Schutzschicht (VI) aus ungesättigten härtbaren Lack-

systemen angeordnet ist, wobei die Polymere oder Copolymere für die Lacksysteme ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyurethanen und Mischungen davon.

5

22. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 18 bis 21, wobei die Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) ein Hydrophobierungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von 7 bis 44 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, enthalten ist.

10

23. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 19 bis 22, wobei in der Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-%, Füllstoff enthalten ist.

15

24. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 18 bis 23, wobei in der Beschichtungsmasse für den Kompakt- oder Grundstrich (IV) 10 bis 60 Gew.-% Füllstoff, insbesondere 30 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, vorliegt.

20

25. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 18 bis 24, wobei in der Beschichtungsmasse für die chemisch geschäumte Schaumschicht (V) 20 bis 65 Gew.-% Füllstoff, insbesondere 35 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, vorliegt.

25

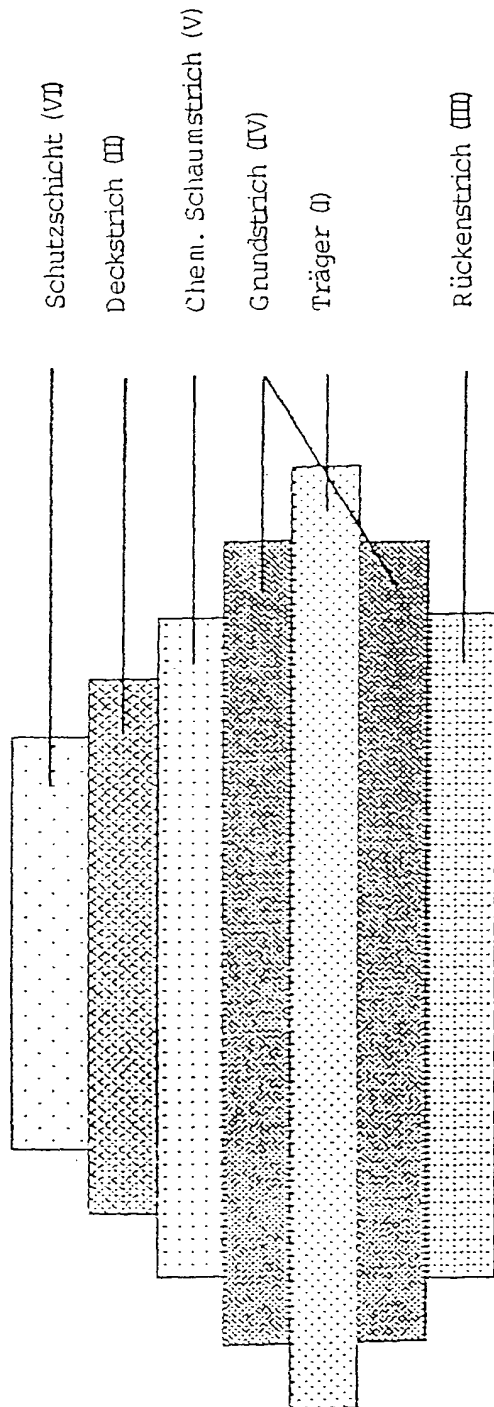
26. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 18 bis 25, wobei in der Beschichtungsmasse für die mechanisch geschäumte Schaumschicht bis zu 10 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, vorliegt.

30

27. Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes nach einem der Ansprüche 18 bis 26, worin mindestens die Schicht (II) im wesentlichen mit UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem vorstehend definierten UV-Initiator, der in die Mischung für die auszuhärtende Schicht compoundingiert wird, und/oder mit Elektronenstrahlung und/oder IR-Strahlung gehärtet wird.

35

28. Verfahren nach Anspruch 27, worin die Schicht (II) mit UV-Strahlung teilweise gehärtet wird, danach eine Prägung der teilweise gehärteten Schicht (II) erfolgt und anschließend die geprägte, teilweise gehärtete Schicht (II) mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung und/oder IR-Strahlung und/oder thermisch ausgehärtet wird.



Schichten eines Bodenbelags gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung

FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G59/14 C08F299/02 D06N1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C08F D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	DATABASE WPI Week 8242 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89243e XP002068133 "ultraviolet cure resin composition" see abstract & JP 57 147 540 A (TOSHIBA CHEMICAL) 11 September 1982 ---	1
A	EP 0 437 001 A (STAMICARBON) 17 July 1991 see column 2, line 14 - column 3, line 30; claims 1,4 --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 1998

Date of mailing of the international search report

29/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epcnl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP.98/01252

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	<p>DATABASE WPI Week 7943 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78103b XP002068134 "photohardenable resin composition" see abstract & JP 54 118 499 A (ARAKAWA KAGAKU) 13 September 1979</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>US 4 203 816 A (VARGIU ET AL) 20 May 1980 see column 1, line 55 - column 4, line 68; claims 1,2</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>EP 0 539 916 A (DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK) 5 May 1993 see page 3, line 21 - page 4, line 3; claims 1,2,11</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,18
A	<p>EP 0 228 116 A (DSM RESINS) 8 July 1987 see page 2, line 28 - page 3, line 33; claims 1,8,9</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,18
A	<p>US 5 318 808 A (CRIVELLO ET AL) 7 June 1994 see column 2, line 26 - column 6, line 61; claims 1,2,7</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 437001 A	17-07-1991	NL 9000035 A	01-08-1991
US 4203816 A	20-05-1980	CA 1111597 A	27-10-1981
		GB 1580115 A	26-11-1980
		JP 53146788 A	20-12-1978
EP 539916 A	05-05-1993	DE 4135664 A	06-05-1993
		DE 59208320 D	15-05-1997
EP 228116 A	08-07-1987	NL 8503379 A	01-07-1987
		NL 8600266 A	01-07-1987
		CA 1285089 A	18-06-1991
		DE 3688242 A	13-05-1993
		DE 3688242 T	04-11-1993
		JP 62138522 A	22-06-1987
		US 4694033 A	15-09-1987
US 5318808 A	07-06-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP. 98/01252

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G59/14 C08F299/02 D06N1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C08F D06N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 8242 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89243e XP002068133 "ultraviolet cure resin composition" siehe Zusammenfassung & JP 57 147 540 A (TOSHIBA CHEMICAL) 11. September 1982 ---	1
A	EP 0 437 001 A (STAMICARBON) 17. Juli 1991 siehe Spalte 2, Zeile 14 - Spalte 3, Zeile 30: Ansprüche 1,4 --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juni 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx, J: 651 200 nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01252

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 7943 Derwent Publications Ltd., London. GB; AN 78103b XP002068134 "photohardenable resin composition" siehe Zusammenfassung & JP 54 118 499 A (ARAKAWA KAGAKU) 13. September 1979</p> <p>---</p>	1
A	<p>US 4 203 816 A (VARGIU ET AL) 20. Mai 1980 siehe Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 68; Ansprüche 1,2</p> <p>---</p>	1
A	<p>EP 0 539 916 A (DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK) 5. Mai 1993 siehe Seite 3, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 3; Ansprüche 1,2,11</p> <p>---</p>	1,18
A	<p>EP 0 228 116 A (DSM RESINS) 8. Juli 1987 siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 33; Ansprüche 1,8,9</p> <p>---</p>	1,18
A	<p>US 5 318 808 A (CRIVELLO ET AL) 7. Juni 1994 siehe Spalte 2, Zeile 26 - Spalte 6, Zeile 61; Ansprüche 1,2,7</p> <p>-----</p>	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01252

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitgliedern der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 437001	A	17-07-1991	NL	9000035 A	01-08-1991
US 4203816	A	20-05-1980	CA	1111597 A	27-10-1981
			GB	1580115 A	26-11-1980
			JP	53146788 A	20-12-1978
EP 539916	A	05-05-1993	DE	4135664 A	06-05-1993
			DE	59208320 D	15-05-1997
EP 228116	A	08-07-1987	NL	8503379 A	01-07-1987
			NL	8600266 A	01-07-1987
			CA	1285089 A	18-06-1991
			DE	3688242 A	13-05-1993
			DE	3688242 T	04-11-1993
			JP	62138522 A	22-06-1987
			US	4694033 A	15-09-1987
US 5318808	A	07-06-1994	KEINE		